

[TRANSLATION]

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy
from the records of the Korean Intellectual Property Office.

Application Number: Patent Application No. 10-2003-0010309

Date of Application: February 19, 2003

Applicant(s): KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS

March 24, 2003

COMMISSIONER (sealed)

【Document】 Patent Application

【Receiving Office】 Commissioner of Korean Intellectual Property Office

【Filing Date】 February 19, 2003

【Title of the Invention】 METHOD FOR MANUFACTURING NANOPHASE TIC-BASED COMPOSITE POWDERS BY METALLOTHERMIC REDUCTION

【Applicant(s)】

Name: Korea Institute of Machinery & Materials

Applicant's code: 3-1999-902348-1

【Agent(s)】

Name: Sung-Chul HONG

Agent's Code: 9-1998-000611-7

No. of General Power Registration: 1999-027518-2

【Inventor(s)】

Name: Byoung-Kee KIM

Identification No.: 560220-1042011

Address: 1-105, Lucky Apartment, Oncheon-dong, Dongrae-gu, Busan,
Republic of Korea

Name: Dong-Won LEE

Identification No.: 650820-1030828

Address: 204-1601, Daedong-digital Apartment, Daebang-dong,
Changwon-si, Republic of Korea

【Substantive Examination】 Requested

This application is hereby filed with the KIPO according to Article 42 of the Korean Patent Law

Agent: Sung-Chul HONG (sealed)

대한민국 특허청

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원 번호 : 10-2003-0010309
Application Number

출원 년 월 일 : 2003년 02월 19일
Date of Application FEB 19, 2003

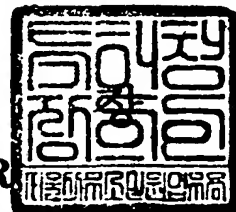
출원 인 : 한국기계연구원
Applicant(s) KOREA INSTITUTE OF MACHINERY & MATERIALS



2003 년 03 월 24 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.02.19
【발명의 명칭】	금속열환원법에 의한 티아이씨계 나노복합분말 합성방법
【발명의 영문명칭】	METHOD FOR MANUFACTURING NANOPHASE TIC COMPOSITE POWDERS BY METALLOTHERMIC REDUCTION
【출원인】	
【명칭】	한국기계연구원
【출원인코드】	3-1999-902348-1
【대리인】	
【성명】	홍성철
【대리인코드】	9-1998-000611-7
【포괄위임등록번호】	1999-029437-5
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김병기
【성명의 영문표기】	KIM,BYEONG GI
【주민등록번호】	560220-1042011
【우편번호】	607-060
【주소】	부산광역시 동래구 온천동 럭키아파트 1-105
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이동원
【성명의 영문표기】	LEE,DONG WON
【주민등록번호】	650820-1030828
【우편번호】	641-110
【주소】	경상남도 창원시 가음정동 KIMMO아파트 202
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 홍성철 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20	면	29,000	원
【가산출원료】	16	면	16,000	원
【우선권주장료】	0	건	0	원
【심사청구료】	14	항	557,000	원
【합계】	602,000			원
【감면사유】	정부출연연구기관			
【감면후 수수료】	301,000			원

【요약서】

【요약】

본 발명은 TiC, TiCN 분말 또는 TiC+Ni(Co, Al), TiCN+Ni(Co, Al) 복합 초미립 나노복합분말을 더욱 고품질 적이면서 경제적으로 합성하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법에 관한 것으로서, 염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소의 혼합용액을 제조하는 단계와; 상기 혼합용액을 불활성 분위기로 유지되면서, 마그네슘(Mg) 용탕 또는 마그네슘 합금 용탕이 수용된 밀폐용기에 투입하는 단계와; 상기 밀폐용기에서 마그네슘 환원반응 후 잔존하는 잉여의 액상 Mg와 염화마그네슘(MgCl_2)을 진공 추출하는 단계와; 상기 액상의 Mg와 MgCl_2 이 진공 추출된 밀폐용기로부터 TiC 및 TiCN 또는 TiC 및 TiCN에 합금성분(Ni, Co, Al)이 함유된 합성물을 회수하는 단계로 구성되는 공정인 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공한다.

이와 같이, 본 발명은 저렴한 염화티타늄 및 염화탄소를 사용하여 비교적 간단한 공정으로 수십 나노미터 크기의 TiC 및 TiCN 분말 내지 TiC 및 TiCN에 Ni, Co, Al 성분이 포함된 복합분말을 합성할 수 있다는 효과가 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

금속열환원법, 나노복합분말, 티타늄카바이드, 티타늄카보나이트라이드

【명세서】

【발명의 명칭】

금속열환원법에 의한 티아이씨계 나노복합분말 합성방법 {METHOD FOR MANUFACTURING NANOPHASE TIC COMPOSITE POWDERS BY METALLOTHERMIC REDUCTION}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 금속열환원법을 이용한 TiC계 나노복합분말 합성방법에 대한 공정을 도시한 공정도;

도 2는 본 발명에 따라 금속열환원법을 이용한 TiC계 나노복합분말을 합성하기 위한 장치의 개략도;

도 3는 본 발명에 따른 TiC 분말합성에 있어서 용융 마그네슘으로의 용액공급속도 및 반응온도변화에 따른 유리탄소 및 결합탄소 함량변화를 도시한 그래프도;

도 4은 본 발명에 따라 합성된 TiC 분말로부터 측정된 X선 회절패턴도;

도 5는 본 발명에 따라 합성된 TiC 분말의 주사전자현미경 사진도;

도 6은 본 발명에 따른 TiCN 분말 합성에 있어서 용융 마그네슘으로의 용액공급속도 및 반응온도변화에 따른 유리탄소, 결합탄소 및 결합질소 함량변화를 도시한 그래프도;

도 7은 본 발명에 따라 합성된 TiCN 분말로부터 측정된 X선 회절패턴도;

도 8은 본 발명에 따라 합성된 TiCN 분말의 주사전자현미경 사진도;

도 9는 본 발명에 따른 TiC-Ni 복합 분말 합성에 있어서 용융 마그네슘-니켈의 초기 니켈 함량 변화에 따른 합성 복합분말의 화학성분 분석결과를 나타낸 성분 분석표;

도 10은 본 발명에 따라 합성된 TiC-Ni 복합 분말에서 전자현미경으로 측정한 성분 분석한 결과를 도시한 사진도;

도 11은 본 발명에 따라 합성된 TiC-Ni 복합분말에서 측정한 X선 회절패턴도;

도 12는 본 발명에 따라 합성된 TiC-Ni 분말의 주사전자현미경 사진도이다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<13> 본 발명은 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 TiC, TiCN 분말 또는 TiC+Ni(Co, Al), TiCN+Ni(Co, Al) 복합 초미립 나노 복합분말을 더욱 고품질적이면서 경제적으로 합성하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노 복합분말 합성방법에 관한 것이다.

<14> 일반적으로, TiC 및 TiCN 분말은 WC/Co 초경공구의 고온 경도 및 내마모 특성을 개선하기 위해 첨가 원료로 사용되기도 하며 또한 Ni 등과 같은 금속분말과의 복합체를 형성함으로써 서멧 공구, 롤 및 금형 재료용 초기 원료분말로 광범위하게 이용된다.

<15> 기존의 TiC 및 TiCN 분말의 합성방법으로는 이산화티탄(TiO₂)을 환원/침탄시키는 방법, Ti 및 TiH₂의 직접침탄법, 자전열합성법(Self Heated Sintering), 졸-겔법(Sol-Gel Process) 및 기계적 합금화(Mechanical Alloying; MA)법 등이 개발되어 왔다.

<16> 그러나, 상기한 각각의 제조공정들은 다음과 같은 문제점이 있어 상용화하는데 많은 어려움이 따르고 있다.

<17> 즉, 이산화티탄의 환원/침탄시 공정은, 반응 온도가 약 2000℃ 가량으로 지극히 높아 경제적으로 불리하다는 문제점이 있으며, Ti 및 TiH_2 를 이용한 직접침탄법 및 자전열합성법은 고가의 초기 원료(고순도 스폰지 티타늄 분말)를 사용하기 때문에 제조비가 상승하는 비용상의 문제점이 있고, 졸-겔법 및 기계적합금화법 등의 제조 공정은 스토이치오메트릭의 합성이 어렵거나 심한 불순물 혼입 등의 문제점을 안고 있다.

<18> 또한, 상기한 각각의 방법은 제조되는 분말상이 TiC_xO_y 혹은 TiC_xNyO_z 형의 산화물 형태로 자주 제조되기 때문에 원하는 고품질의 분말의 합성이 어려운 점과 고온합성에 의한 TiC 의 심한 소결성에 의해 원하는 입자크기를 얻기 위한 재밀링의 분쇄 과정이 요구되는 많은 문제점이 뒤따르고 있는 실정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<19> 상기한 문제점들을 해결하기 위하여, 본 발명은 염화티타늄과 염화탄소의 수용액을 제조하여 이로부터 염소성분을 제거하는 환원재인 마그네슘 또는 마그네슘합금 용탕에 투입하여 염소와 반응된 염화마그네슘 성분을 제거하여 TiC 및 TiCN 또는 TiC 및 TiCN에 합금성분인 Ni, Al, Co성분이 함유된 TiC계 나노복합분말을 합성할 수 있는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<20> 상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 염화티타늄($TiCl_4$)과 염화탄소의 혼합용액을 제조하는 단계와; 상기 혼합용액을 불활성 분위기로 유지되면서, 마그네슘(Mg) 용탕이 수용된 밀폐용기에 투입하는 단계와; 상기 밀폐용기에서 마그네슘 환원 반응 후 잔존하는 잉여의 액상 Mg와 염화마그네슘($MgCl_2$)을 진공 추출하는 단계와; 상기 액상의

Mg와 $MgCl_2$ 이 진공 축출된 밀폐용기로부터 TiC 합성물을 회수하는 단계로 구성되는 것을 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공한다.

<21> 또한, 본 발명은 상기 염화티타늄($TiCl_4$)과 염화탄소를 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계에서, 상기 염화탄소 성분으로 CCl_4 또는 C_2Cl_4 를 이용하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공하게 되며,

<22> 또한, 본 발명은 상기 염화티타늄($TiCl_4$)과 염화탄소를 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계는 상기 염화티타늄($TiCl_4$) 1몰 대비 상기 염화탄소(CCl_4 또는 C_2Cl_4)가 1.05~1.15몰로 혼합하여 용해하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공하게 된다.

<23> 또한, 본 발명은 상기 염화티타늄($TiCl_4$)과 염화탄소의 혼합용액을 마그네슘(Mg) 용탕이 수용되면서 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기에 투입할 때 주입속도를 10~20g/min으로 제어하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공하게 되며,

<24> 본 발명은 상기 마그네슘(Mg) 용탕이 수용되면서 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기는 진공상태에서 200℃로 가열 1시간 유지한 다음, 아르곤가스를 1.1기압으로 충전한 후, 약 850℃ 이상으로 가열하여 유지하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공한다.

<25> 또한, 본 발명은 상기 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기에 수용되는 마그네슘(Mg) 용탕은 상기 염화티타늄($TiCl_4$) 및 염화탄소 1몰 대비 8~14몰로 수용되는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공하며,

- <26> 또한, 본 발명은 상기 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기에 수용되는 마그네슘(Mg) 용탕이 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al) 중에서 적어도 하나 이상의 성분을 포함하는 마그네슘 합금용탕인 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공한다.
- <27> 한편, 본 발명은 염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소를 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계와; 상기 혼합용액을 질소(N_2) 분위기로 유지되면서, 마그네슘(Mg) 용탕이 수용된 밀폐용기에 투입하는 단계와; 상기 밀폐용기에서 환원 반응되어 잔존하는 액상의 Mg와 염화마그네슘(MgCl_2)을 진공 추출하는 단계와; 상기 액상의 Mg와 MgCl_2 이 진공 추출된 밀폐용기로부터 TiCN 합성물을 회수하는 단계로 구성되는 공정인 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공한다.
- <28> 또한, 본 발명은 상기 염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소를 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계는 염화탄소 성분으로 CCl_4 또는 C_2Cl_4 를 이용하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공하며,
- <29> 또한, 본 발명은 상기 염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소를 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계에서, 상기 염화티타늄(TiCl_4) 1몰 대비 상기 염화탄소(CCl_4 또는 C_2Cl_4)가 1.05~1.15몰로 혼합하여 용해하는 것을 특징으로 하며,
- <30> 또한, 상기 염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소의 혼합용액을 마그네슘(Mg) 용탕이 수용되면서 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기에 투입할 때 주입속도를 10~20g/min으로 제어하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공한다.

- <31> 본 발명은 상기 마그네슘(Mg) 용탕이 수용되면서 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기가 진공상태에서 200℃로 가열 1시간 유지한 다음, 질소(N₂)가스를 1.1기압으로 충전한 후, 900℃ 이상으로 가열하여 유지하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공한다.
- <32> 또한, 본 발명은 상기 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기에 수용되는 마그네슘(Mg) 용탕은 상기 염화티타늄(TiCl₄) 및 염화탄소 1몰 대비 8~14몰로 수용되는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공하게 되며,
- <33> 또한, 본 발명은 상기 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기에 수용되는 마그네슘(Mg) 용탕은 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al) 중에서 적어도 하나 이상의 성분을 포함할 수 있는 마그네슘 합금용탕인 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법을 제공한다.
- <34> 이하, 본 발명의 구성에 대하여 설명한다.
- <35> 본 발명은 하기 반응식 1과 같은 기존의 스폰지 티타늄 제조 공정을 변형한 것으로써, 단일상 TiCl₄ 대신 TiCl₄와 테트라클로로에틸렌(C₂Cl₄; Tetrachloroethylene) 또는 사염화탄소(CCl₄; Carbon Tetrachloride)의 혼합용액을 사용하여, 마그네슘의 강한 환원력에 의해 분리된 티타늄과 탄소원자의 결합으로 TiC가 형성되는 공정에 관한 것이다.
- <36> 참고적으로, 상기 테트라클로로에틸렌(C₂Cl₄; Tetrachloroethylene)은 사염화에틸렌·퍼클로로에틸렌이라고도 하며, 녹는점은 -19℃, 끓는점은 121℃, 비중 1.620로서, 물에는 녹지 않지만, 불연성(不燃性)이므로 금속 세척제 또는 유지·수지·고무 등의 추출용제로 사용되며, 상기 사염화탄소(CCl₄; Carbon Tetrachloride)는 녹는점 -22.86℃, 끓

는점 76.679℃, 비중 1.542인 무색의 액체로서, 유지류(油脂類)의 용제 및 추출용 용제로 이용된다.

<37> 【반응식 1】



<38> 이때 TiCN을 제조하기 위해서 용융 마그네슘의 분위기 가스로써 질소(N₂)를 사용하였고, 또한 TiC+Ni(Co, Al) 복합체 내지 TiCN+Ni(Co, Al) 복합체를 제조하기 위해서 환원재로서 순수 마그네슘대신 Mg-Ni(Co, Al)합금을 사용하였다.

<39> 한편 TiC_x에서 x가 0.54에서부터 1까지의 넓은 범위에서 이의 결정구조(Cubic)는 모두 같지만 경도는 스토이치오메트릭 조성으로 접근할수록 직선 형태로 증가한다.

<40> 따라서 일반적으로 산업에서 서멧으로의 적용을 위한 결합 탄소량은 TiC_{0.9} 이상 그리고 유리탄소량은 1%이하 수준으로 제한하고 있다.

<41> 기존의 스폰지 티타늄 제조 공정에서는 마그네슘 용융온도(690℃) 이상의 넓은 범위 온도범위에서 MgCl₂가 TiCl₄보다 열역학적으로 안정하여 단순한 Mg 환원에 의해 스폰지 티타늄의 합성이 이루어지는데, 본 발명의 경우 TiCl₄와 C_xCl₄의 복합 환원이 이루어짐과 동시에 모든 탄소원자가 스토이치오메트릭(Stoichiometric; 화학 양론적) 조성으로 티타늄과 결합되어야 하는 기술적 과제가 있다.

<42> 한편, 상기와 같은 합성물의 스토이치오메트릭 조성에 미치는 주요한 공정 변수로는 용액의 조성, 반응온도(용융 마그네슘 온도) 및 용액의 공급속도이며, 본 발명에서는 이러한 공정변수를 최적으로 제어하여 TiC계 나노복합분말을 합성하였다.

- <43> 즉, $TiCl_4$ 와 CCl_4 (혹은 C_2Cl_4) 혼합용액을 Mg 이나 Co, Al, Ni 성분중에서 적어도 하나의 성분이 포함된 Mg합금이 녹아있는 밀폐된 용기 내부로 주입하며, 이때 밀폐용기 내부의 분위기는 아르곤 혹은 질소로 하며, 본 발명의 전체적인 반응 개략도를 도 1에 나타내었다.
- <44> 본 발명에 따른 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법의 기본개념은 $MgCl_2$ 는 $TiCl_4$ 혹은 C_xCl_4 보다 그리고 TiC 화합물은 Ti 와 C 의 혼합체 보다 열역학적으로 더욱 안정하기 때문에 모두 큰 구동력으로 진행된다는 것이다.
- <45> 상기와 같은 본 발명에 따른 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법에 도입된 제조장치에 대하여 도 2를 참조하여 설명하면 다음과 같다.
- <46> 본 발명에 도입된 제조장치는 한 쌍의 전기로(1a,1b)가 좌우 양측에 설치되어 있으며, 도면상에서 우측 전기로(1a)가 설치된 부위가 환원반응시스템이며, 좌측에 설치된 전기로(1b) 부위가 진공축출 시스템이다.
- <47> 즉, 환원반응 시스템에서 환원반응이 종료되면, 냉각 후 반응용기(4a)를 진공축출 시스템의 전기로(1b)에 장착하여 Mg 및 $MgCl_2$ 를 가스형태로 제거하게 된다.
- <48> 우선 환원반응 시스템을 설명하면, 우선 상기 설명한 전기로(1a)의 덮개를 관통하여 상부에 용액을 배출시키는 용액밸브(8)와 연관된 용액공급튜브(9)가 설치되며, 상기 용액밸브(8)는 염화티타늄 및 염화탄소 용액이 수용된 용액조(10)와 연관되어 있다.
- <49> 또한, 상기 전기로(1a)에 분위기가스를 공급하는 사이클론(11)이 연관되어 있음과 동시에, 전기로(1a) 내부의 공기를 진공시켜주는 진공펌프(16a)가 연관되어 있으며,

- <50> 상기 전기로(1a)의 덮개 및 용융 마그네슘(2)의 온도를 검지할 수 있도록 열전대(5,6)가 온도계(7)와 연결되어 있다.
- <51> 따라서, 전기로(1a)에 마그네슘 럼프가 수용된 반응용기(4a)를 장착한 다음, 전기로 덮개가 기밀을 유지하도록 하여 진공펌프(16a)가 일정 수준이상의 진동도를 유지하면, 사이클론(11)으로부터 불활성가스가 공급되어 전기로(1a)를 일정압 이상 충전하게 되며, 상기와 같이 원하는 전기로 분위기가 완성되면, 전기로(1a)를 가열시켜 마그네슘이 완전 용융되도록 일정시간 유지한 다음,
- <52> 상기 용액밸브(8)를 개방하여 용액조(10)로부터 염화티타늄과 염화탄소의 혼합용액이 마그네슘(2a)의 용탕으로 투입되도록 하여 환원반응이 이루어지도록 한다.
- <53> 환원반응이 완료되어 종료되면, 여분의 Mg 및 반응물인 $MgCl_2$ 용탕을 용기(4a) 바닥으로 떨어뜨려 수거한 다음 Mg만 재활용하게 되며, 이때 Mg와 $MgCl_2$ 는 비중차이로 인하여 서로 섞이지 않기 때문에 분리하기 용이하다.
- <54> 상기와 같이 다량의 여분의 Mg 및 반응물인 $MgCl_2$ 용탕을 제거하면, 제조된 TiC 스펀지 블록의 내부기공에 미량의 Mg 과 $MgCl_2$ 만이 잔류하게 되며, 이 미량의 Mg와 $MgCl_2$ 을 진공축출하게 된다.
- <55> 즉, 환원반응 시스템의 반응용기(4a)를 냉각시켜 도면상의 좌측 진공축출 시스템으로 전기로(1b)에 장착시킨 다음, 약 900~1000℃, 10-2torr 조건에서 진공축출하면 액상의 Mg 및 $MgCl_2$ 는 기화되어 진공축출 시스템의 상부에 장착된 냉각수(14)가 흐르고 있는 응축용기(12) 내벽에 모두 응축(13)되어 제거되어지는 것이며, 이렇게 진공축출된 물질

도 약 1000℃에서 녹인 후 비중차이에 의해 Mg 과 MgCl₂를 분리할 수 있고, Mg만 재활용하게 된다.

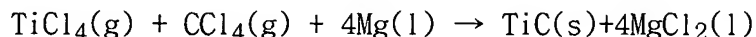
<56> 상기한 제조장치는 실험용으로 제작된 것으로서, 여기에 국한되지 않고 본 발명의 제조방법에 따라 다양하게 변형 제작될 수 있다.

<57> 이하, 본 발명의 바람직한 실시예에 근거하여 공정변수 및 수치한정 이유에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.

<58> [실시예 1]

<59> 본 발명의 실시예 1은 금속열환원법에 의한 TiC 합성공정에 대한 실시예로서, 기본적인 반응은 하기 반응식 2와 같다.

<60> 【반응식 2】



<61> TiCl₄와 CCl₄의 순도는 99.9% 이고, 우선 TiCl₄ 1몰(189.7g)을 준비하였다. CCl₄의 경우 TiCl₄보다 끓는 점이 낮아 휘발성이 높은 관계로 용기 내부에서 우선적으로 기화하여 용융 마그네슘과의 반응에 참여하지 못하고 용기벽으로의 응축으로 인한 일부 소모 현상이 발생하며, 이러한 CCl₄ 부분적인 소모는 TiC 합성물의 결합탄소량을 낮추는 원인이 된다.

<62> 따라서 CCl₄의 경우 화학당량 1몰(149.8g) 대비 1.05몰인 157.3g을 최소치로 설정하고, 1몰(149.8g) 대비 1.15몰인 172.3g을 최대치하여 TiCl₄와 혼합하였다.

<63> 상기 혼합된 염화티타늄과 염화탄소의 혼합용액을 환원시키는 환원재인 마그네슘의 순도도 역시 99.9% 이었고, 이때 4몰의 마그네슘은 97.3g에 해당하지만, 불충분한 환원

이 발생할 경우 $TiCl_2$ 혹은 $TiCl_3$ 의 중간상이 형성될 가능성이 크므로 마그네슘 용탕량의 약 30~60%가 반응에 참여(마그네슘 활용계수 = 0.3~0.6)할 수 있도록 충분한 량의 마그네슘을 용기에 준비하였으며, 즉

<64> 상기 마그네슘 용탕의 량은 염화티타늄 1몰 대비 8~14몰로 하여 준비하였으며, 이러한 수치한정의 이유는 상기한 바와 같이, 본 발명의 환원반응에 활용되는 마그네슘의 활용계수가 0.3에서 0.6이므로 이러한 수치에 부합하도록 준비하는 것이다.

<65> 상기와 같은 량의 마그네슘 덩괴(Lump)가 들어있는 연강(Mild Steel)으로 제작된 폐쇄용기를 진공상태로 하여 200℃로 가열 후 1시간 유지한 다음 아르곤 가스를 1.1기압으로 충전 후 목적 온도(850~1000℃ 범위)로 가열한다.

<66> 상기 마그네슘이 수용된 밀폐용기가 목표온도에 도달하면 약 5분간 유지 후 기계식 펌프를 이용하여 준비된 혼합용액을 용기내부로 주입시키며, 이때 주입속도는 10~40g/min의 범위 내에서 변화시켰다.

<67> $TiCl_4$ 와 CCl_4 의 끓는 온도는 각각 136℃ 와 78℃로써 이 혼합용액이 고온으로 유지된 반응기 내부로 주입되면 순간적으로 기화되면서, 환원반응은 주로 마그네슘 용탕 표면에서 발생한다.

<68> 즉 마그네슘 표면에서 $MgCl_2$ 의 형성과 함께 유리된 티타늄과 탄소원자는 격렬한 반응을 일으키면서 TiC 로 합성된다. 반응이 지속되면서 마그네슘 용탕 표면부에서 스폰지 TiC 의 중량이 충분해지면 합성물은 용기 바닥으로 가라앉게 되고 이러한 현상의 반복으로 환원반응은 종료된다.

- <69> 환원반응 종료 후 용기 내부에는 Mg과 $MgCl_2$ 의 액상 혼합체 내에 스폰지 블록 형태의 TiC 합성물이 존재하는 형태를 이루게 되는데, 이때 잔존하는 액상 Mg과 $MgCl_2$ 는 기계식 진공펌프로 10^{-2} torr에서 약 3시간 동안 진공 추출하여 제거할 수 있다.
- <70> 진공추출 후 얻어진 다공질체 TiC는 쉽게 분쇄되는데, 세라믹 막대사발로 분쇄 후 얻어진 분말에서 결합탄소 및 유리 탄소량을 측정하였다. 유리탄소 함량은 질산과 불산 혼합용액에서 유리탄소 이외의 모든 상들을 용해시킨 다음, 필터링법으로 추출 후 분석하였고 결합탄소량은 전체 탄소량 분석 후 유리 탄소량과의 차이로 계산하였다.
- <71> 환원반응 시 용액의 공급 속도와 반응온도에 따른 합성물의 유리탄소 및 결합탄소량 변화를 도 3에 나타내었다. 용액의 공급속도가 20g/min 이하로 낮아질수록 그리고 반응온도가 1000℃ 이상으로 증가할 경우 합성물의 유리탄소량은 0.2% 수준으로 감소하면서 $TiC_{0.96}$ 수준의 고품질 합성물이 제조되었다.
- <72> 한편 기타 불순성분의 경우 실험조건의 변화에 관계없이 대략 0.1~0.6wt% 의 Fe, 0.3~0.8wt%의 Mg 그리고 0.1~0.3wt%의 Cl 그리고 0.5~1.3wt%의 산소수준으로 각각 측정되었다.
- <73> 도 4에 1000℃의 반응 온도 그리고 10g/min 의 용액 공급속도에서 제조된 합성물에 대한 X선 회절 패턴 측정 결과를 나타내었는데, 깨끗한 TiC 단상을 보여주고 있으며, 이때 합성된 TiC의 격자 상수는 4.3267Å 이었다.
- <74> 상기와 같이 합성 제조된 TiC는 다공질성 스폰지 형태로써 세라믹 막대사발에서 수작업으로 쉽게 분쇄할 수 있었고 이때의 전자현미경 미세조직을 도 4에 나타내었다.

<75> 도 5의 (A)도에서 보여 지듯이 다공질성 거대입자가 미세입자로 분쇄되어있음을 알 수 있었으며, 이러한 모든 입자들은 약 50nm 크기의 결정체로 이루어진 응집구조로 나타났다(도 5의 B).

<76> 또한, CCl_4 대신 C_2Cl_4 를 사용할 경우에는 하기 반응식 3에 근거하여 반응이 이루어진다.

<77> 【반응식 3】



<78> 즉, 상기 반응식 3에 따라 마그네슘의량은 3/4 로 그리고 염화탄소의량은 1/2로 취하면 되기 때문에 재료의 절감 효과를 볼 수 있다.

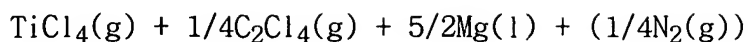
<79> $\text{TiCl}_4 + 1/2\text{C}_2\text{Cl}_4$ 용액을 사용하고 기타의 공정은 모두 동일하게 하여 얻어진 합성물 TiC의 고배율 전자현미경 사진을 도 5의 (C)도에 나타내었는데, 역시 약 50nm 의 결정 입자크기를 보여주고 있으며, 이때 결합 탄소량, 유리 탄소량 및 불순 성분 함량은 CCl_4 사용의 경우와 유사하였다.

<80> [실시예 2]

<81> 본 발명의 실시예 2는 금속열환원법에 의한 TiCN 합성공정에 대한 실시예로서, $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ 조성을 목표로 하였으며 $\text{TiCl}_4 + \text{C}_2\text{Cl}_4$ 용액을 사용하였고, 밀폐용기 내 분위기 가스를 아르곤(Ar) 대신 질소(N_2)를 사용하였으며 기타의 공정은 TiC 합성 경우와 동일하다.

<82> 본 발명에 따른 TiCN 합성공정은 다음과 같은 반응식 4에 근거하여 반응이 이루어진다.

<83> 【반응식 4】



<85> 이 경우 TiCl_4 , C_2Cl_4 그리고 Mg 량은 189.7g, 87.0g 그리고 250g 로 각각 적용하였으며, 반응온도와 용액의 공급속도 변화에 따라 얻어진 TiCN 합성물에서 결합탄소량, 유리탄소량 그리고 결합질소량의 변화를 도 6에 나타내었다.

<86> TiCN 합성의 경우 TiC 의 합성기구와는 달리 Mg 환원에 의해 분리된 Ti 과 1/2C 원자 간 결합 시 질소의 결합도 동반된다. 도 6을 보면 반응온도 증가 및 용액의 공급속도 감소에 따라 합성물의 질소 결합량이 증가함을 알 수 있고 대략 1000℃ 이상의 온도 그리고 20g/min 이하의 용액 공급속도에서 질소는 $\text{TiC}_x\text{N}_{0.5}$ 수준으로 최대화 되어있는 형태를 보여준다.

<87> 반면에 탄소의 경우 모든 반응 조건에서 극히 낮은 유리 탄소량을 보이면서 $\text{TiC}_{0.45-0.55}\text{N}_y$ 수준으로 잘 결합되어 있음을 볼 수 있다.

<88> 또한 큰 변화는 아니지만 반응 온도증가에 따라 결합탄소량은 약간 감소하고 유리 탄소량은 약간 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이러한 원인은 환원 시 낮은 반응온도에서 나타난 저조한 질소 결합성과 관련이 있다.

<89> 예를 들어 낮은 반응 온도에서 $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.3}$ 수준의 합성물이 형성될 수 있고 이 합성물은 여전히 Octaheral Vacancy 자리수를 많이 가지고 있다. 즉 이러한 다량의 공공수는 진공 추출시 잉여의 유리탄소가 Non-stoichiometric TiC 측으로 쉽게 확산할 수 있도록

도와주기 때문이다. TiC 의 합성 경우와 달리 TiCN 최종 합성물에서의 낮은 유리탄소량도 이러한 원인에 기인한다.

<90> 한편 기타의 불순성분량은 TiC 합성의 경우와 거의 동일하였다.

<91> 용융 마그네슘의 분위기 가스로써 질소를 사용함에 따라 환원 반응 전 용융마그네슘 표면에 고상의 Mg_3N_2 분말들이 형성되는데 이 고상 입자들은 TiCN 의 합성에 어떠한 장애나 기여도 하지 않는다. 환원반응 후 이들 입자들은 TiCN 합성물 입자와 혼재하게 되고, 진공 축출시 Mg 과 N_2 로 분해되어 모두 제거된다.

<92> 도 7에는 합성한 TiCN 에 대한 X-선 회절 분석결과를 나타내었다. 반응온도가 높을 경우 그리고 용액의 공급속도가 낮을 경우 $TiC_{0.5}N_{0.5}$ 수준의 양호한 화합물이 형성되었음을 알 수 있고 또한 질소의 결합량이 낮을 경우 피크의 중앙부는 TiC 쪽으로 편향되어 있음을 볼 수 있으며, 이러한 TiCN 합성물 또한 약 30~50nm 의 결정체로 이루어진 응집체 형태를 보여준다(도 8).

<93> 한편 TiCN 나노입자는 TiC 입자보다 더욱 분산된 형태를 보여주고 있는데 이는 TiC 보다 TiCN의 표면에너지가 작기 때문이다.

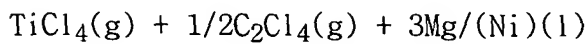
<94> [실시예 3]

<95> 본 발명의 실시예 3은 $TiC+Ni(Al, Co)$ 복합체 내지 $TiCN+Ni(Al, Co)$ 복합체 합성에 관한 실시예이다.

<96> Mg 열환원법을 이용하여 $TiC+Ni(Al, Co)$ 복합체 내지 $TiCN+Ni(Al, Co)$ 복합분말을 합성하는 공정은 상기 TiC 및 TiCN 합성방법과 기본적으로 동일하게 설정(반응온도 1000℃ 이상, 용액의 공급속도 20g/min 이하)하며 다만, 밀폐용기에 수용되는 마그네슘 용탕

을 순수마그네슘 대신 Mg성분에 Ni, Al, Co 성분중에서 적어도 하나 이상의 성분이 포함되는 Mg합금용탕을 사용하였으며, 실시예 3에서는 Ni성분이 포함된 Mg-Ni합금 용탕을 환원재로 하여 TiC+Ni 복합체 합성을 대상으로 하였으며, 그 반응은 하기 반응식 5와 같이 진행된다.

<97> 【반응식 5】



<99> 상기 반응식 5에서 Ni은 Al 또는 Co와 대체가능하기 때문에 TiC(s) +Al(s) 또는 TiC(s) + Co(s)가 형성될 수 있는 것이며, 반응이 일어나는 분위기를 질소가스로 유지하는 경우에 TiCN(s) + Al, Ni, Co(s)가 형성될 수 있다.

<100> 초기 합금용탕에서의 니켈 함량을 5, 12 및 18wt % 로 변화시켰고 이때 제조된 합성물에서의 결합탄소량은 모두 TiC_{0.9} 수준이었고 니켈 함량은 20, 30, 40wt% 로 변화되었다(도 9).

<101> 즉 최종 합성물에서의 니켈 함량은 초기 Mg-Ni 에서의 Ni 함량 변화로 조절 가능하다. Mg-Ni 용탕에서 용액 가스의 환원에는 Mg 만 기여하게 되고 TiC 입자가 합성되면 액상 Mg-Ni-MgCl₂은 TiC 입자를 균일하게 적시게 된다.

<102> 한편 환원반응 종료 후 진공 축출 시에는 각 액상 성분의 큰 증기압의 차이로 Mg과 MgCl₂만 축출되며 TiC 입자를 적시고 있는 Ni은 그대로 남게 된다.

<103> 수십나노미터 크기의 TiC 입자 주변에 Ni 이 분포하여 TiC 입자를 결합하고 있어 복합체 합성물을 막대사발로 분쇄 시 TiC 혹은 TiCN 합성물과는 달리 조대한 응집형태를

유지하고 있으며(도 10의 A) 니켈 성분은 합성물 전체에 걸쳐 균일하게 분포하고 있음이 매핑 분석 결과에서 확인되었다(도 11의 C).

<104> 도 11에 대표적으로 시료 2에 대한 X-선 회절 분석결과를 나타내었는데 TiC 와 Ni 회절 파크가 잘 형성되어 있음을 알 수 있고 소량의 TiNi 금속간 화합물도 출현하였음을 볼 수 있다.

<105> TiC-Ni 복합체 입도는 도 11의 미세전자현미경에서 보여 지듯이 수십 나노미터에서 약 200nm 에 걸쳐 넓게 분포하고 있음을 알 수 있는데 이는 TiC 표면에 Ni 금속이 흡착되어 있기 때문으로 생각된다.

<106> 한편, 합성된 TiC-Co 및 TiC-Al 복합분말의 경우에 있어서도, TiC-Ni 의 경우와 유사한 X-선 회절 패턴과 미세조직(미도시)을 보였으며, 다만 Mg-Al을 사용하여 합성한 TiC-Al 복합체에서 측정된 X-선 회절 패턴에서는, 미량의 Ti_3Al 이 출현하였다.

<107> 도 9에서 보여 지듯이, TiC-Ni, Co, Al 복합체 합성물에서의 불순성분의 경우 Mg, Cl, O 의 경우 TiC 나 TiCN 의 합성의 경우와 유사하게 나타났으나 Fe 의 경우는 약 2~3wt%로 높게 측정되었다.

<108> 이는 Mg-Ni, Co, Al 과 같은 합금용융 사용에 따른 각 액상 성분(Ni, Co, Al)에 대한 Fe 의 높은 고용도에 기인한 것으로써 용기 재료를 변경함으로써 개선 가능하다.

【발명의 효과】

<109> 상술한 바와 같이, 본 발명은 종래의 TiC 합성법과 비교하여 다음과 같은 우수한 효과가 있다.

- <110> 첫째, 저온합성이 가능하여(900~1000℃) 입자의 성장이 둔해 수십 나노미터 크기의 TiC 및 TiCN 분말 내지 TiC 및 TiCN에 Ni, Co, Al 성분이 포함된 복합분말을 합성할 수 있다.
- <111> 둘째, TiC 및 TiCN 내지 여기에 Ni, Co, Al성분이 함유된 복합분말을 초기 원료비가 저렴한 염화티타늄 및 염화탄소를 사용하여 비교적 간단한 공정으로 제조함으로써 제조비를 현저하게 저감할 수 있다.
- <112> 셋째, 본 발명은 각종 금속염화물(TaCl_5 , WCl_5 , BCl_3 , NbCl_5 , VCl_4 및 MoCl_5 등) 및 합금용융금속(Mg-Al, Mg-Ni, Mg-Co 등)의 사용에 따른 다양한 Refractory Carbide/Nitride/Crbonitride 및 이의 복합분말(Ni, Co, Al 기지) 합성 가능하는 공정상의 이점이 있으며,
- <113> 넷째, 기존의 스펀지 티타늄 분말의 생산규모와 유사하게 TiC계 나노복합분말을 대량생산할 수 있음과 동시에, 합성된 분말입자를 이용한 서멧공구의 특성 향상이 기대되는 산업상 상당한 이점이 있다.

【특허청구범위】**【청구항 1】**

염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소를 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계와;

상기 혼합용액을 불활성 분위기로 유지되면서, 마그네슘(Mg) 용탕이 수용된 밀폐 용기에 투입하는 단계와;

상기 밀폐용기에서 환원 반응되어 잔존하는 액상의 Mg 와 염화마그네슘(MgCl_2)을 진공 추출하는 단계와;

상기 액상의 Mg 와 MgCl_2 이 진공 추출된 밀폐용기로부터 TiC 합성물을 회수하는 단계로 구성되는 것을 금속열환원법에 의한 TiC 계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소를 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계는 염화탄소 성분으로 CCl_4 또는 C_2Cl_4 를 이용하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC 계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 3】

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소를 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계는 상기 염화티타늄(TiCl_4) 1몰 대비 상기 염화탄소(CCl_4 또는 C_2Cl_4)가 1.05~1.15몰로 혼합하여 용해하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC 계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소의 혼합용액을 마그네슘(Mg) 용탕이 수용되면서 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기에 투입할 때 주입속도를 10~20g/min으로 제어하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 마그네슘(Mg) 용탕이 수용되면서 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기는 진공상태에서 200℃로 가열 1시간 유지한 다음, 아르곤가스를 1.1기압으로 충전한 후, 1000℃ 이상으로 가열하여 유지하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기에 수용되는 마그네슘(Mg) 용탕은 상기 염화티타늄(TiCl_4) 및 염화탄소 1몰 대비 8~14몰로 수용되는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 불활성 분위기로 유지된 밀폐용기에 수용되는 마그네슘(Mg) 용탕은 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al) 중에서 적어도 하나 이상의 성분을 포함하는 마그네슘 합금용탕인 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 8】

염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소를 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계와;

상기 혼합용액을 질소(N_2) 분위기로 유지되면서, 마그네슘(Mg) 용탕이 수용된 밀폐용기에 투입하는 단계와;

상기 밀폐용기에서 환원 반응되어 잔존하는 액상의 Mg와 염화마그네슘(MgCl_2)을 진공 추출하는 단계와;

상기 액상의 Mg와 MgCl_2 이 진공 추출된 밀폐용기로부터 TiCN 합성물을 회수하는 단계로 구성되는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 9】

제8항에 있어서,

상기 염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소를 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계는 염화탄소 성분으로 CCl_4 또는 C_2Cl_4 를 이용하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 10】

제8항 또는 제9항에 있어서,

상기 염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소를 용해하여 혼합용액을 제조하는 단계는 상기 염화티타늄(TiCl_4) 1몰 대비 상기 염화탄소(CCl_4 또는 C_2Cl_4)가 1.05~1.15몰로 혼합하여 용해하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 11】

제8항에 있어서,

상기 염화티타늄(TiCl_4)과 염화탄소의 혼합용액을 마그네슘(Mg) 용탕이 수용되면서 질소분위기로 유지된 밀폐용기에 투입할 때 주입속도를 10~20g/min으로 제어하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 12】

제8항에 있어서,

상기 마그네슘(Mg) 용탕이 수용되면서 질소분위기로 유지된 밀폐용기는 진공상태에서 200℃로 가열 1시간 유지한 다음, 질소(N_2)가스를 1.1기압으로 충전한 후, 900℃ 이상으로 가열하여 유지하는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법.

【청구항 13】

제8항에 있어서,

상기 질소분위기로 유지된 밀폐용기에 수용되는 마그네슘(Mg) 용탕은 상기 염화티타늄(TiCl_4) 및 염화탄소 1몰 대비 8~14몰로 수용되는 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법.

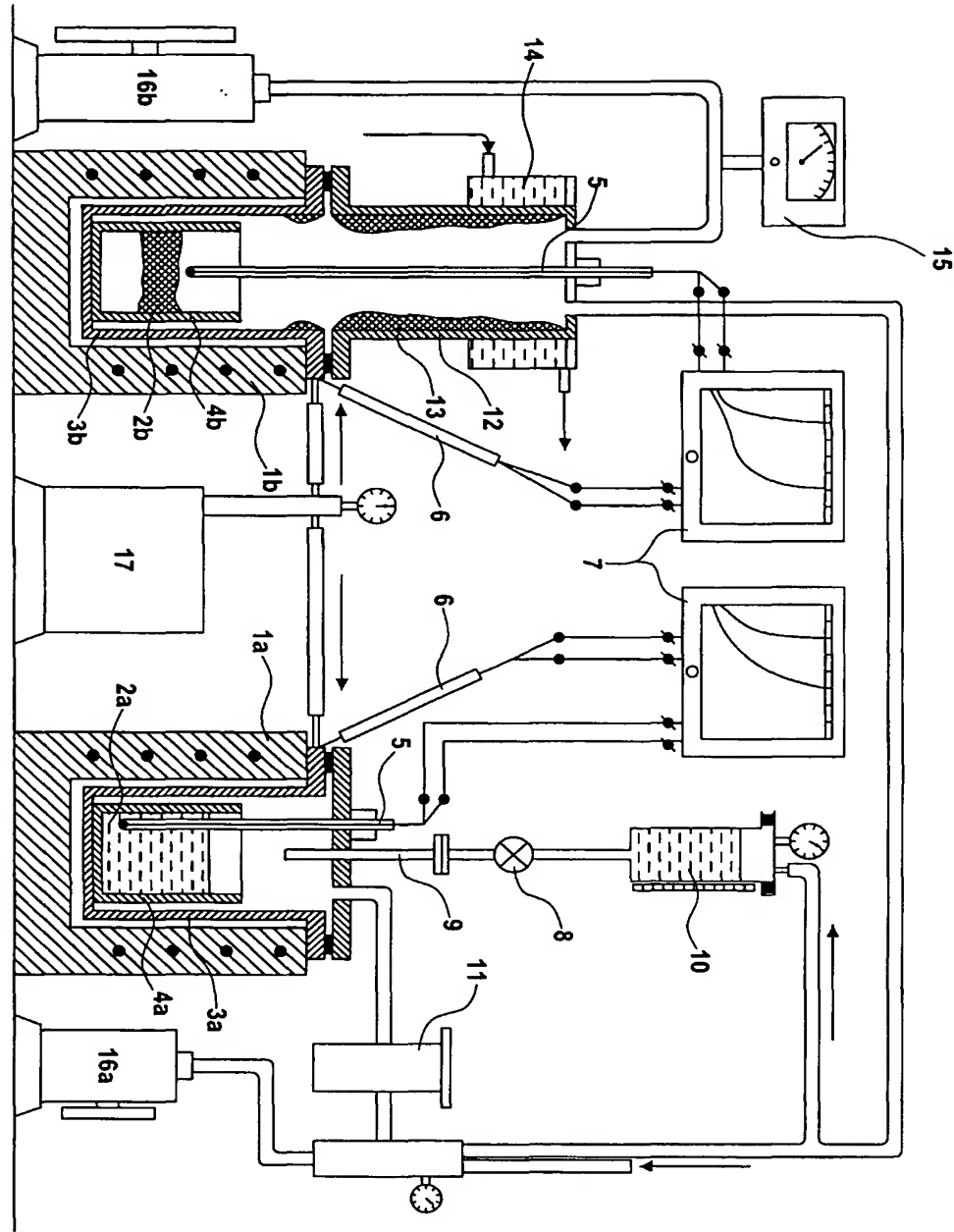
【청구항 14】

제8항에 있어서,

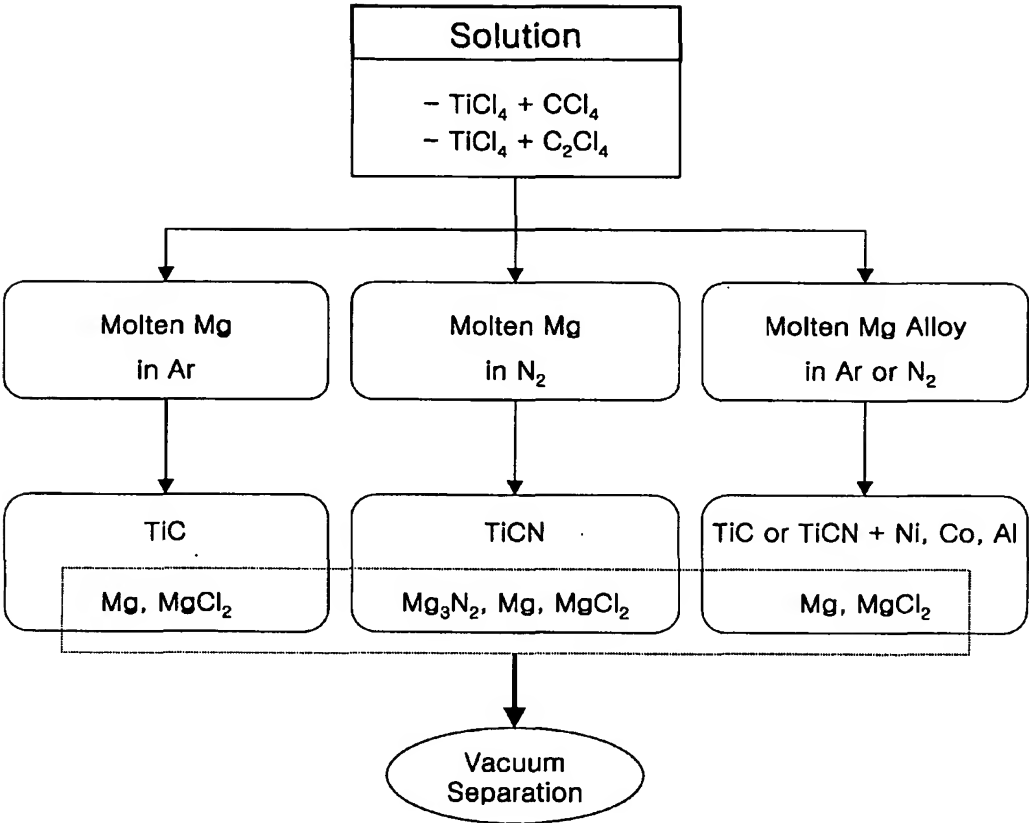
상기 질소분위기로 유지된 밀폐용기에 수용되는 마그네슘(Mg) 용탕은 니켈(Ni), 코발트(Co), 알루미늄(Al) 중에서 적어도 하나 이상의 성분을 포함하는 마그네슘 합금용탕인 것을 특징으로 하는 금속열환원법에 의한 TiC계 나노복합분말 합성방법.

【도면】

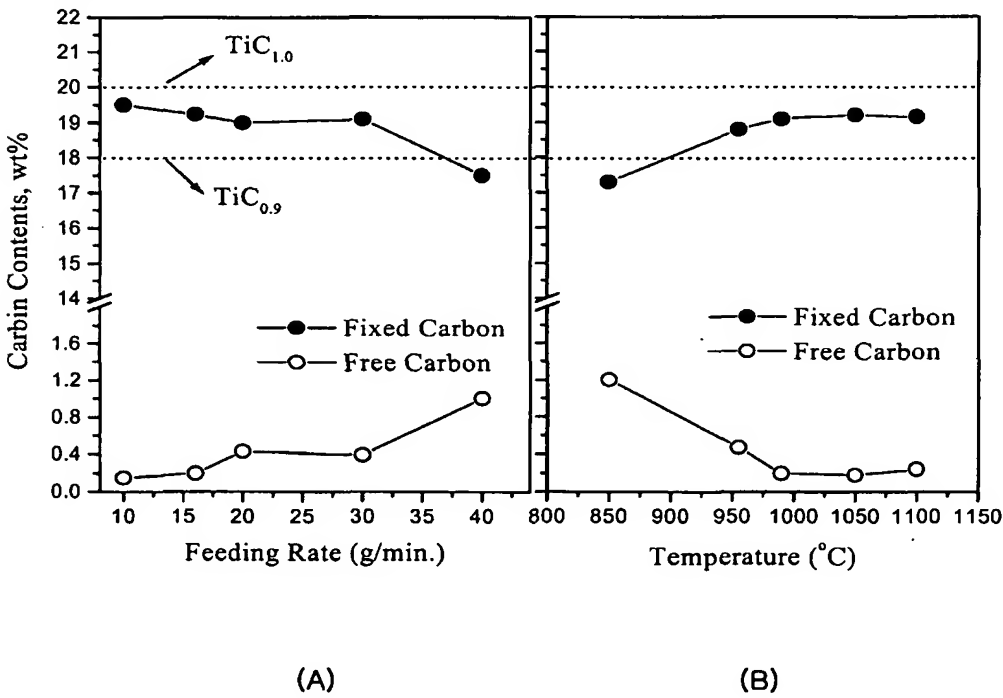
【도 1】



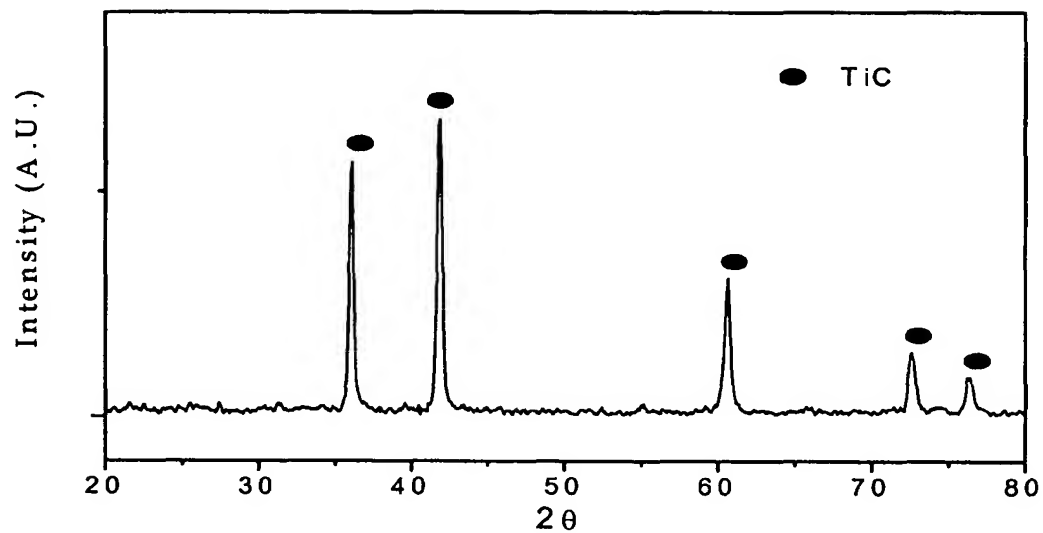
【도 2】



【도 3】



【도 4】



【도 5】



(A)

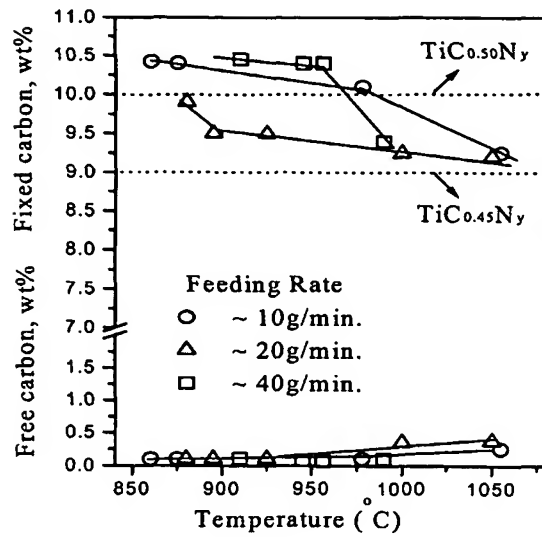


(B)

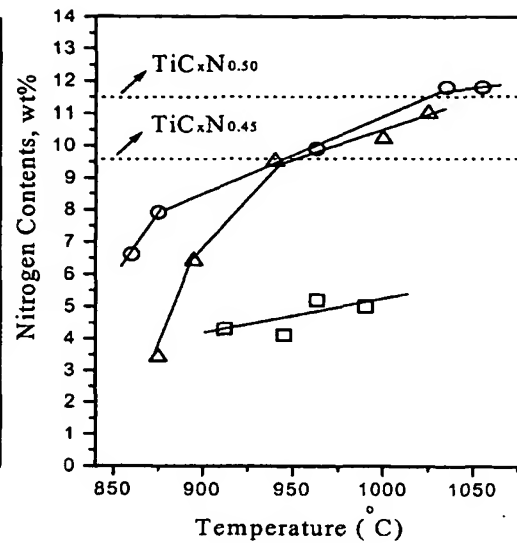


(C)

【도 6】

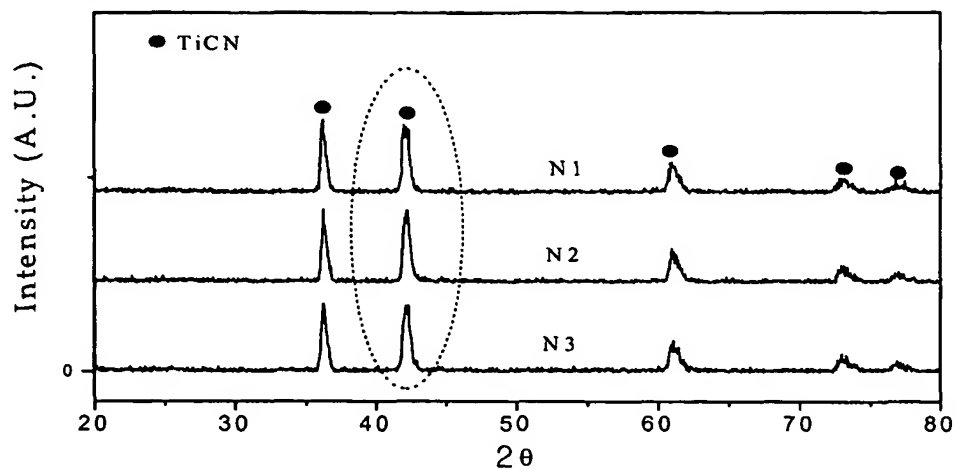


(A)

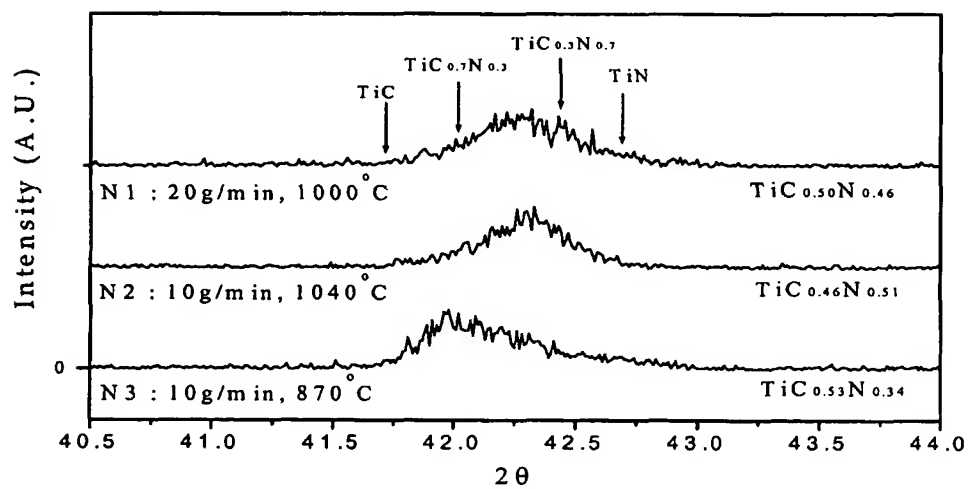


(B)

【도 7】

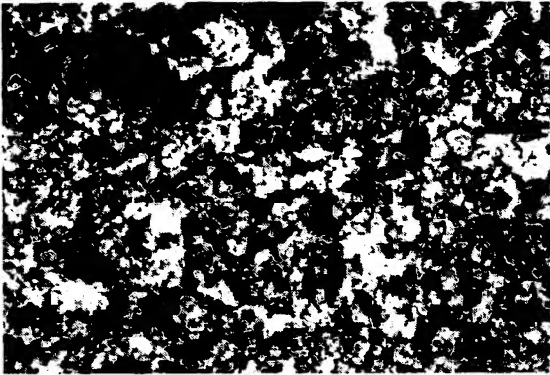


(A)



(B)

【도 8】



(A)



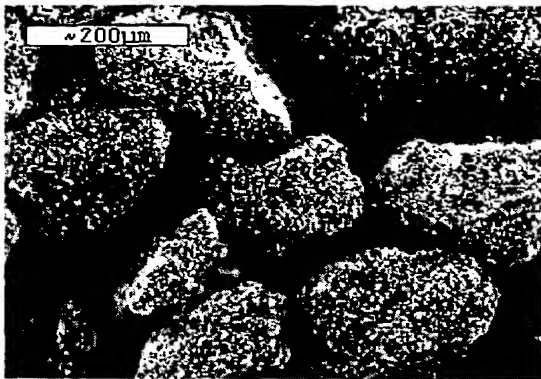
(B)

【도 9】

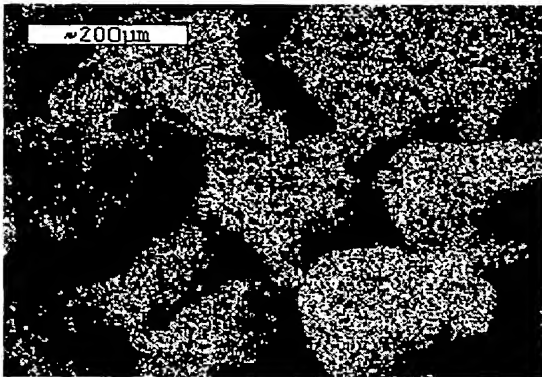
시료 번호	초기 원원재	C			Fe	Mg	Cl	O	Ni	Ti	Form of TiC
		total	fix	free							
1	Mg-5%Ni	13.8	13.5	0.3	2.73	0.25	0.32	0.8	19.8	Bal.	TiC _{0.89}
2	Mg-12%Ni	12.0	11.8	0.2	2.20	0.18	0.32	0.9	31.5	Bal.	TiC _{0.91}
3	Mg-18%Ni	10.2	10.0	0.2	3.10	0.22	0.28	0.9	40.2	Bal.	TiC _{0.91}
4	Mg-12%Co	11.8	11.3	0.5	2.80	0.15	0.15	0.6	35.3	Bal.	TiC _{0.92}
5	Mg-12%Al	11.2	11.0	0.2	3.38	0.20	0.18	0.9	34.7	Bal.	TiC _{0.88}
6	Mg-12%Ni	11.8	12.4	0.4	2.50	0.22	0.32	0.6	32.5	Bal.	TiC _{0.5} N _{0.5}
7	Mg-12%Co	12.1	12.3	0.4	2.60	0.24	0.18	0.6	34.4	Bal.	TiC _{0.5} N _{0.5}
8	Mg-12%Al	11.5	12.0	0.3	3.45	0.25	0.17	0.8	35.1	Bal.	TiC _{0.5} N _{0.5}

*시료번호 6,7,8은 공정분위기를 질소분위기로 유지

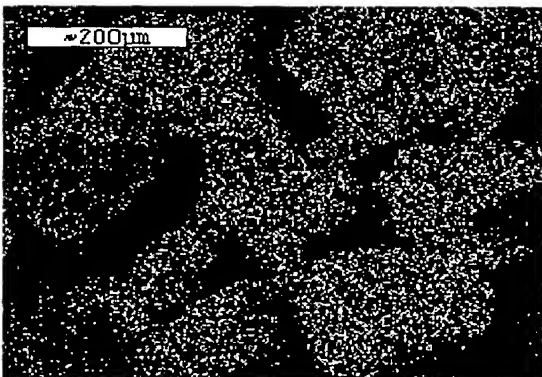
【도 10】



(A)

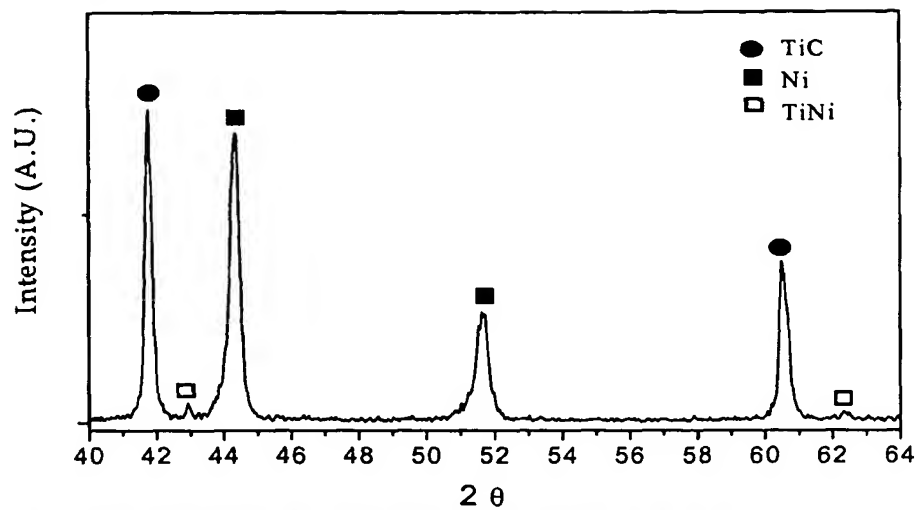


(B)



(C)

【도 11】



【도 12】

